

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 janvier 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/002668 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 71/02, 77/00, B05D 1/14, D01F 6/90,
C08G 81/00, 69/40, D01F 6/60, 6/82

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon BP62, F-Saint Fons Cedex 69192 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02228

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 27 juin 2002 (27.06.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/08522 28 juin 2001 (28.06.2001) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RIIODIANYL** [FR/FR]; 26, quai Alphonse le Gallo, F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

Publiée :

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **LA-GRANGE, Jean-Paul** [FR/FR]; 24, rue GM. Witkowski, F-69005 Lyon (FR). **PAULO, Christophe** [FR/FR]; 5, Grande rue de la Croix Rousse, F-69004 Lyon (FR). **SASSI, Jean-François** [FR/FR]; 16, rue du 11 Novembre 1918, F-69390 Millery (FR). **TOURAUD, Franck** [FR/FR]; 27, rue Folenrue, F-69360 Communay (FR). **VIDIL, Christine** [FR/FR]; 12, Allée des Tilleuls, F-69360 Communay (FR).

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYMER, USE THEREOF IN POLYAMIDE COMPOSITIONS WITH IMPROVED HYDROPHILY AND ANTI-STATICITY

(54) Titre : POLYMERE THERMOPLASTIQUE, SON APPLICATION DANS DES COMPOSITIONS POLYAMIDES A HYDROPHILIE ET ANTISTATICITE AMELIOREES

(57) Abstract: Disclosed is a novel thermoplastic polymer comprising at least one alkylene polyoxide block. The invention relates to a method for the production of said thermoplastic polymer and to the use thereof as a modifier of hydrophily and anti-staticity in polyamide compositions. Said compositions are particularly suitable for use in the production of threads, fibers and filaments.

(57) Abrégé: L'invention propose un nouveau polymère thermoplastique comprenant au moins un bloc de polyoxyde d'alkylène. Elle concerne un procédé de préparation du polymère thermoplastique, ainsi qu'une application de ce polymère comme modificateur de l'hydrophilie et/ou de l'antistaticité dans des compositions polyamides notamment. Ces compositions sont particulièrement adaptées pour la fabrication de fils, fibres et filaments.

WO 03/002668 A1

POLYMERE THERMOPLASTIQUE , SON APPLICATION DANS DES COMPOSITIONS POLYAMIDES A HYDROPHILIE ET ANTISTATICITE AMELIOREES

La présente invention concerne un polymère thermoplastique comprenant au moins
5 un bloc de polyoxyde d'alkylène et son application dans des compositions polyamides à hydrophilie et/ou antistaticité améliorées.

Dans les domaines de la formulation des matériaux synthétiques on cherche souvent à modifier les propriétés d'hydrophilie et/ou d'antistaticité, afin de conférer une meilleure travaillabilité dudit matériau, un meilleur confort d'utilisation du produit final, ou
10 une adaptation au milieu extérieur.

Dans le domaine des fils textiles on cherche par exemple à améliorer l'hydrophilie du polyamide, afin de rapprocher ses propriétés de celles du coton et d'apporter un meilleur confort au porter.

Dans le domaine des fils, fibres et filaments, l'antistaticité peut être nécessaire pour
15 des raisons de confort d'utilisation. Elle permet entre autres d'éviter l'accumulation de charges électriques. Un des effets est par exemple de limiter l'accumulation de poussières sur des surfaces flockées. De plus, l'utilisation d'une fibre intrinsèquement antistatique peut permettre d'éviter l'emploi, parmi les fibres utilisées pour réaliser la surface flockée, d'une fibre fortement conductrice présentant le plus souvent une forte
20 coloration.

Pour améliorer l'hydrophilie ou l'antistaticité du polyamide ou de compositions à base de polyamide, il est connu d'utiliser des composés à motifs polyéther ou de modifier le polyamide par insertion dans la structure de motifs polyéther. De très nombreux documents décrivent différents modes d'introduction de ces motifs dans le polyamide,
25 notamment par modification du polyamide, par exemple sous forme de mélanges de polymères ou de copolymères, ou en association avec le polyamide par exemple sous forme de fibres bi-composantes.

Le document "hydrophilic nylon for improved apparel comfort", Textile Research Journal, juin 1985, page 325-333, décrit la fabrication et les propriétés d'un copolymère
30 obtenu par polycondensation de caprolactame et de polyoxydes d'éthylène à terminaisons amines. Il s'agit ici d'une modification de structure du polyamide. Le copolymère est filé en fondu pour la fabrication de fils. Les fils présentent une hydrophilie améliorée par rapport à un polyamide classique. Cette méthode nécessite toutefois la fabrication de copolymères spéciaux, et implique donc une adaptation des procédés de
35 polymérisation.

D'autre part il est connu d'introduire des composés à motifs polyéther, dans les applications textiles notamment, sous forme par exemple d'ensimage ou d'apprêt

appliqué sur fil, fibre, filament ou tissu. Les motifs polyéther étant partiellement solubles dans l'eau, l'effet du traitement disparaît après quelques lavages.

On peut préférer modifier les propriétés du polyamide par ajout d'un agent en phase fondue. Dans le cadre de la fabrication d'articles filés, l'agent peut par exemple
5 être ajouté en fondu avant le filage.

A cette fin, il est connu d'introduire du polyéthylène glycol dans le polyamide. Ce composé, soluble dans l'eau, est toutefois fortement extrait des compositions au contact de l'eau. Son effet ne perdure pas après quelques lavages.

Il est également connu d'introduire des copolymères statistiques de polyester et de
10 polyéthylène glycol dans le polyamide, mais ces copolymères sont partiellement dissous dans les eaux de lavages.

On connaît enfin des compositions obtenues par ajout au polyamide de copolymères statistiques obtenus à partir de caprolactame et de polyoxydes d'éthylène à terminaisons amines. Ces compositions présentent une perte de propriétés après lavage
15 encore relativement importante.

La présente invention a pour objet de proposer un nouveau polymère thermoplastique comprenant au moins un bloc de polyoxyde d'alkylène, pouvant être introduit notamment comme additif dans du polyamide en phase fondue avant filage, et ne présentant pas les inconvénients mentionnés ci-dessus. Les compositions à base de
20 polyamide correspondantes présentent notamment, au-delà des propriétés hydrophiles durables, une bonne tenue à la teinture et un maintien des propriétés mécaniques.

Dans ce but, l'invention a pour premier objet un polymère thermoplastique comprenant un bloc de polymère thermoplastique et au moins un bloc de polyoxyde d'alkylène, caractérisé en ce que :

- 25 a) le bloc de polymère thermoplastique comprend :
- ♦ une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques
- 30 et/ou
- ♦ une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur
- b) le ou les blocs de polyoxyde d'alkylène sont reliés à au moins une partie des extrémités libres du bloc de polymère thermoplastique de la façon suivante :

- ♦ au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène et/ou

- 5 ♦ au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant reliées à des blocs de polyoxyde d'alkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des
- 10 chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire

L'invention a pour second objet un procédé de préparation du polymère ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir :

- ♦ d'une part des blocs de polyoxyde d'alkylène possédant des fonctions terminales réactives B,
 - 15 ♦ d'autre part :
 - des chaînes macromoléculaires de polymère thermoplastique possédant au moins des fonctions terminales réactives A
 - et/ou
 - des monomères d'au moins deux types :
 - 20 ⇒ des composés multifonctionnels comprenant des fonctions réactives A
 - ⇒ des monomères comprenant chacun des fonctions réactives A et B
- les fonctions A et B pouvant réagir entre elles pour fixer les blocs de polyoxyde d'alkylène sur les chaînes macromoléculaires de polymère thermoplastique et/ou les monomères;
- 25 et on chauffe à une température suffisante pour réaliser la réaction entre ces différentes fonctions.

L'invention concerne également, et c'est le troisième objet de l'invention, des compositions polymères thermoplastiques comprenant au moins :

- ♦ un polymère thermoplastique hydrophile comme décrit ci-dessus
 - 30 ♦ un second polymère thermoplastique, tel que du PA6 ou du PA 66 par exemple
- Par cœur multifonctionnel on entend un cœur comprenant au moins trois fonctions réactives.

Le bloc de polymère thermoplastique, selon une première variante du premier objet de l'invention, peut comprendre des chaînes macromoléculaires étoiles ou H. Des

35 polymères ou compositions polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires

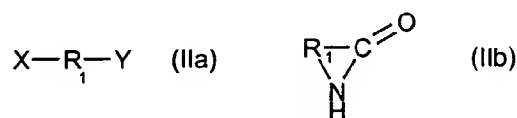
étoiles ou H sont par exemple décrits dans les brevets FR 2.743.077, FR 2.779.730, US 5.959.069, EP 0.632.703, EP 0.682.057 et EP 0.832.149.

Les chaînes macromoléculaires étoiles ou H préférées de l'invention sont des chaînes à structure polyamide. Elles sont obtenues par utilisation d'un composé multifonctionnel présentant au moins trois fonctions réactives, toutes les fonctions réactives étant identiques. Ce composé peut être utilisé comme comonomère en présence d'autres monomères dans un procédé de polymérisation. Il peut également être mélangé à un polymère en fondu au cours d'une opération d'extrusion.

Les chaînes macromoléculaires étoiles ou H comportent un cœur et au moins une branche de polymère thermoplastique, de préférence à structure polyamide. Généralement les chaînes macromoléculaires étoiles ou H comportent un cœur et au moins trois branchess de polymère thermoplastique, de préférence du polyamide. Les branches sont liées au cœur par une liaison covalente, par l'intermédiaire d'un groupement amide ou d'un groupement d'une autre nature, comme un groupement ester par exemple. Le cœur est un composé chimique organique ou organométallique, de préférence un composé hydrocarboné comportant éventuellement des hétéroatomes et auquel sont reliées les branches. Les branches sont de préférence des chaînes polyamides. Elles peuvent présenter des branchements entre chaînes linéaires; c'est notamment le cas pour les structures H. Les chaînes constituant les branches sont de préférence des chaînes de polyamide du type de celles obtenues par polymérisation des lactames ou aminoacides, par exemple de type polyamide 6.

Selon un mode de réalisation particulier du premier objet de l'invention, la chaîne macromoléculaire étoile du bloc thermoplastique est un polyamide étoile obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- b) des monomères de formules générales (IIa) et/ou (IIb) suivantes :



- c) le cas échéant des monomères de formule générale (III) suivante :



dans lesquelles :

- Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel

- R_1, R_2 représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou
- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

Par acide carboxylique, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters etc. Par amine, on entend les amines et leurs dérivés.

Des procédés d'obtention de ces polyamides étoiles sont décrits dans les brevets FR 2.743.077 et FR 2.779.730. Ces procédés conduisent à la formation de chaînes macromoléculaires étoiles, en mélange avec éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires.

Dans le cas où on utilise un comonomère c), la réaction de polymérisation (polycondensation) est avantageusement effectuée jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

Selon un mode de réalisation particulier du premier objet de l'invention, la chaîne macromoléculaire H du bloc de polymère thermoplastique est un polyamide H obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- b) des lactames et/ou amino-acides
- c) un composé difonctionnel choisi parmi les acides dicarboxyliques ou les diamines,
- d) un composé monofonctionnel dont la fonction est soit une fonction amine soit une fonction acide carboxylique

les fonctions de c) et d) étant amine lorsque les fonctions de a) sont acide, les fonctions de c) et d) étant acide lorsque les fonctions de a) sont amine, le rapport en équivalents entre les groupements fonctionnels de a) et la somme des groupements fonctionnels de c) et d) étant compris entre 1,5 et 0,66, le rapport en équivalents entre les groupements fonctionnels de c) et les groupements fonctionnels de d) étant compris entre 0,17 et 1,5.

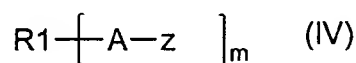
De tels polyamides H et leur procédé d'obtention sont décrits dans le brevet US 5959069.

Selon un autre mode de réalisation particulier du premier objet de l'invention, le bloc de polymère thermoplastique est obtenu par mélange en fondu, par exemple à l'aide

d'un dispositif d'extrusion, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou des aminoacides, et d'un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine ou acide carboxylique. Le polyamide est par exemple du polyamide 6.

5 De tels procédés d'obtention sont décrits dans les brevets EP 0.682.070 et EP 0.672.703.

Les composés multifonctionnels, monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoile ou H du premier objet de l'invention, peuvent être choisis parmi les composés présentant une structure arborescente ou dendritique. Ils peuvent
10 également être choisis parmi les composés représentés par la formule (IV) :



dans laquelle :

- R_1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- 15 • A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- Z représente un radical amine primaire ou un radical acide carboxylique
- m est un nombre entier compris entre 3 et 8.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, le radical R_1 est soit un radical cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyl, soit un radical 1,1,1-triyle-propane, 1,2,3-triyle-propane.
20

Comme autres radicaux R_1 convenables pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène
25 compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyl ou cyclohexadinonyl, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

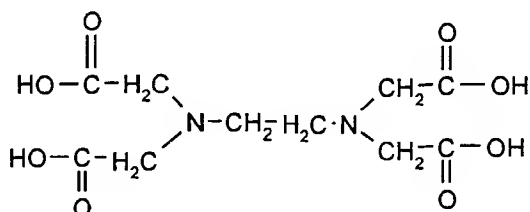
Le radical A est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel
30 que les radicaux éthyle, propyle ou butyle, ou un radical polyoxyalkylénique tel que le radical polyoxyéthylénique.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le nombre m est supérieur ou égal à 3 et avantageusement égal à 3 ou 4.

La fonction réactive du composé multifonctionnel représentée par le symbole Z est une fonction capable de former une fonction amide.

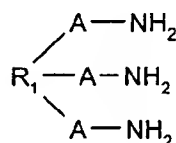
A titre d'exemple de composés polyfonctionnels, on peut citer la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone, le diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique de

5 formule suivante :



ou les composés provenant de la réaction du triméthylol propane ou du glycérol avec l'oxyde de propylène et amination des groupes hydroxyles terminaux. Ces derniers

10 composés sont commercialisés sous le nom commercial JEFFAMINES T[®] par la société HUNTSMAN, et ont comme formule générale :



Dans laquelle :

- 15 - R₁ représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane,
 - A représente un radical polyoxyéthylénique.

Des exemples de composés multifonctionnels pouvant convenir sont notamment cités dans le brevet US 5346984, dans le brevet US 5959069, dans la demande de brevet WO 9635739, dans le brevet EP 672703.

- 20 On cite plus particulièrement les nitrilotrialkylamines, en particulier la nitrilotriéthylamine, les dialkylènetriamines, en particulier la diéthylènetriamine, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminoéthyle-1,8,octanediamine.

On cite aussi les dendrimères de formule :

- 25 (R₂ N-(CH₂)_n)₂-N-(CH₂)_x-N-((CH₂)_n-NR₂)₂

dans laquelle

R est un atome d'hydrogène ou un groupement -(CH₂)_n -NR¹₂ où

R¹ est un atome d'hydrogène ou un groupement -(CH₂)_n -NR²₂ où

R² est un atome d'hydrogène ou un groupement -(CH₂)_n -NR³₂ où

- 30 R³ est un atome d'hydrogène ou un groupement -(CH₂)_n -NH₂ ,

n étant un entier compris entre 2 et 6

x étant un entier compris entre 2 et 14.

n est de préférence un entier égal à 3 ou 4, en particulier 3, et x est de préférence un entier compris entre 2 et 6 bornes incluses, de préférence compris entre 2 et 4 bornes incluses, en particulier égal à 2. Chaque radical R peut être choisi indépendamment des autres. Le radical R est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NH_2$.

On cite aussi les composés multifonctionnels présentant 3 à 10 groupements acide carboxylique, de préférence 3 ou 4. Parmi ceux-ci on préfère les composés présentant un cycle aromatique et/ou hétérocyclique, par exemple des radicaux benzyle, naphthyle, anthracényle, biphényle et triphényle, ou les hétérocycles comme les pyridine, bipyridine, pyrrole, indole, furane, thiophène, purine, quinoléine, phénanthrène, porphyrine, phtalocyanine et naphthalocyanine. On préfère tout particulièrement l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, l'acide 1,3,5,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, plus particulièrement encore l'acide trimésique et l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique.

On cite aussi, les composés multifonctionnels dont le cœur est un hétérocycle présentant un point de symétrie, comme les 1,3,5-triazines, 1,4-diazines, la mélamine, les composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, des 1,4-pipérazines, des tétrathiafulvalènes. On cite plus particulièrement l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT).

Selon un mode préférentiel de réalisation du premier objet de l'invention, les composés multifonctionnels sont choisis parmi la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine et la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

Le mélange de monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoiles ou H de l'invention peut comporter d'autres composés, tels que des limitateurs de chaînes, des catalyseurs, des additifs, tels que des stabilisants lumière, des stabilisants thermiques, des matifiants.

Le bloc de polymère thermoplastique, selon une deuxième variante du premier objet de l'invention, comprend une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur.

Ces chaînes macromoléculaires linéaires sont obtenues par utilisation d'un composé difonctionnel présentant deux fonctions réactives identiques. Ce composé peut être utilisé comme comonomère en présence d'autres monomères dans un procédé de

polymérisation. Il peut également être mélangé à un polymère en fondu au cours d'une opération d'extrusion.

Les chaînes macromoléculaires linéaires comportent un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique, de préférence du polyamide.

5 Généralement les chaînes macromoléculaires linéaires comportent un cœur difonctionnel et deux segments de polymère thermoplastique, de préférence du polyamide. Les segments sont liés au cœur par une liaison covalente, par l'intermédiaire d'un groupement amide ou d'un groupement d'une autre nature. Le cœur difonctionnel est un composé chimique organique ou organométallique, de préférence un composé

10 hydrocarboné comportant éventuellement des hétéroatomes et auquel sont reliés les segments. Les segments sont de préférence des chaînes polyamides. Les chaînes constituant les segments sont de préférence des chaînes de polyamide du type de celles obtenues par polymérisation des lactames ou aminoacides, par exemple de type polyamide 6.

15 Selon un mode de réalisation particulier du premier objet de l'invention, la chaîne macromoléculaire linéaire du bloc thermoplastique est un polyamide linéaire obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- a) un composé difonctionnel comprenant deux fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- 20 b) des monomères de formules générales (Va) et/ou (Vb) suivantes:



dans lesquelles :

- ♦ R représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 36 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes
- 25 ♦ Y est une fonction amine primaire quand X est une fonction acide carboxylique
- ♦ Y est une fonction acide carboxylique quand X est une fonction amine primaire.

Les monomères de formule (Va) ou (Vb) correspondent à des polyamides du type de ceux obtenus par polymérisation à partir de lactames et/ou d'acides aminés. Les procédés de polymérisation de tels composés sont connus : on cite entre autres la

30 polymérisation anionique, la polycondensation en fondu.

Le composé difonctionnel, monomère à l'origine de la chaîne macromoléculaire linéaire du premier objet de l'invention, peut être choisi parmi les composés représentés par la formule (VI) :

Z-A-R₁-B-Z (VI)

dans laquelle :

- ♦ R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, substitué ou non et pouvant
5 comprendre des hétéroatomes,
- ♦ A et B sont des liaisons covalentes ou des radicaux hydrocarbonés aliphatiques comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, A et B étant identiques ou différents
- ♦ Z est une fonction choisie parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique.

Les radicaux R₁ et A sont de préférence des radicaux méthyléniques ou
10 polyméthyléniques tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle, ou un radical polyoxyalkylénique tel que le radical polyoxyéthylénique.

On peut citer par exemple comme composé difonctionnel convenable pour l'invention l'acide adipique.

Le composé difonctionnel peut être introduit par exemple dans le milieu de
15 polymérisation de la chaîne macromoléculaire linéaire de l'invention, c'est-à-dire dans le mélange de monomères à l'origine de la chaîne macromoléculaire. Il peut également être introduit en fondu, dans un milieu comprenant la chaîne macromoléculaire linéaire. On peut utiliser dans ce dernier cas un dispositif d'extrusion permettant le mélange en fondu du composé et de la chaîne macromoléculaire linéaire.

20 Le radical R des formules (Va) et (Vb) est avantageusement choisi parmi les radicaux suivants :

- le radical pentyle divalent non ramifié, la chaîne macromoléculaire linéaire du bloc de polymère thermoplastique est alors un polyamide 6,
- le radical décyle (10 atomes de carbone) divalent non ramifié, la chaîne
25 macromoléculaire linéaire du bloc de polymère thermoplastique est alors un polyamide 11,
- le radical undécyle (11 atomes de carbone) divalent non ramifié, la chaîne macromoléculaire linéaire du bloc de polymère thermoplastique est alors un polyamide 12.

30 Selon un mode préférentiel de réalisation du premier objet de l'invention, le radical R des formules (Va) et (Vb) est le radical pentyle divalent non ramifié, la chaîne macromoléculaire linéaire du bloc de polymère thermoplastique est alors un polyamide 6.

35 Le mélange de monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires linéaires de l'invention peut comporter d'autres composés, tels que des limitateurs de chaînes, des

catalyseurs, des additifs, tels que des stabilisants lumière, des stabilisants thermiques, des matifiants.

Selon un mode particulier de réalisation de la deuxième variante du premier objet de l'invention, la masse moléculaire moyenne de la chaîne macromoléculaire linéaire est
5 comprise entre 200 et 50000 g/mol, de préférence entre 500 et 3000 g/mol.

Selon une variante du premier objet de l'invention, le bloc de polymère thermoplastique peut comprendre à la fois des chaînes macromoléculaires étoiles ou H et des chaînes macromoléculaires linéaires en mélange.

Selon un autre mode de réalisation particulier du premier objet de l'invention, le
10 polymère modifié comprend, outre des chaînes macromoléculaires étoiles ou H comprenant un cœur multifonctionnel et/ou des chaînes macromoléculaires linéaires comprenant un cœur difonctionnel, des chaînes macromoléculaires linéaires ne contenant pas de cœur multifonctionnel et/ou difonctionnel. Ces chaînes
15 macromoléculaires linéaires ne contenant pas de cœur multifonctionnel et/ou difonctionnel sont notamment des polyamides linéaires.

Le bloc de polyoxyde d'alkylène POA du premier objet de l'invention est de préférence linéaire. Il peut être choisi parmi les blocs polyoxyde d'éthylène, polytriméthylène oxide, polytetraméthylène oxyde. Dans le cas où le bloc est à base de polyoxyde d'éthylène, il peut comporter aux extrémités du bloc des motifs propylène
20 glycol. Le bloc de polyoxyde d'alkylène est de préférence un bloc de polyoxyde d'éthylène.

Les masses moléculaires moyennes des blocs de polymère thermoplastique et de polyoxyde d'alkylène de l'invention peuvent être très différentes. On préfère toutefois qu'elle soient proches l'une de l'autre.

25 La masse moléculaire moyenne des blocs POA est de préférence comprise entre 200 et 2000 g/mol.

Au moins une partie des extrémités libres des chaînes macromoléculaires du premier objet de l'invention est reliée à des blocs de polyoxyde d'alkylène. Les extrémités libres des chaînes macromoléculaires désignent à la fois :

- 30 ⇒ les extrémités des branches ou segments de polymère thermoplastique reliés au cœur
 ⇒ les extrémités du cœur non reliées à des branches ou segments de polymère thermoplastique, autrement dit les fonctions réactives libres du cœur.

Lorsque le bloc de polymère thermoplastique de l'invention comprend des chaînes
35 macromoléculaires uniquement de type linéaire, les deux extrémités libres des chaînes macromoléculaires linéaires sont reliées à des blocs de polyoxyde d'alkylène.

Les blocs de polyoxyde d'alkylène de l'invention sont liés aux branches ou segments de polymère thermoplastique et/ou au coeur du bloc de polymère thermoplastique par une liaison covalente, par l'intermédiaire d'un groupement amide ou d'un groupement d'une autre nature.

- 5 Selon un mode de réalisation préférentiel du premier objet de l'invention, toutes les extrémités libres des chaînes macromoléculaires du bloc de polymère thermoplastique sont reliées à un bloc de polyoxyde d'alkylène.

La présente invention concerne également un procédé de préparation du polymère décrit ci-dessus, c'est le second objet de l'invention.

- 10 Il consiste à faire réagir :

- ♦ d'une part des blocs de polyoxyde d'alkylène possédant des fonctions terminales réactives B,
- ♦ d'autre part :
 - des chaînes macromoléculaires de polymère thermoplastique possédant au

- 15 moins des fonctions terminales réactives A

et/ou

- des composés d'au moins deux types :
 - ⇒ des composés multifonctionnels et/ou difonctionnels comprenant des fonctions réactives A

- 20 ⇒ des monomères comprenant chacun des fonctions réactives A et B et/ou un polymère thermoplastique comprenant des fonctions réactives A et B

les fonctions A et B pouvant réagir entre elles pour fixer les blocs de polyoxyde d'alkylène sur les chaînes macromoléculaires de polymère thermoplastique et/ou les monomères et/ou le polymère thermoplastique;

- 25 et on chauffe à une température suffisante pour réaliser la réaction entre ces différentes fonctions.

Tout ce qui a été décrit ci-dessus concernant les blocs de polyoxyde d'alkylène est valable ici à l'identique pour le second objet de l'invention.

- 30 Selon une première variante du second objet de l'invention, les chaînes macromoléculaires de polymère thermoplastique sont des chaînes étoile ou H, et/ou des chaînes linéaires. Tout ce qui a été décrit ci-dessus à propos des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, ou à propos des chaînes linéaires, est valable ici à l'identique, pour le second objet de l'invention.

- 35 Selon une deuxième variante du second objet de l'invention, on fait réagir les blocs de polyoxyde d'alkylène avec les monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires de polymère thermoplastique du bloc de polymère thermoplastique de l'invention. Les

monomères concernés sont le composé multifonctionnel et/ou difonctionnel comprenant des fonctions réactives A et des monomères comprenant chacun des fonctions réactives A et B. Les monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires de polymère thermoplastique sont par exemple introduits dans un milieu de polymérisation contenant
5 les blocs de polyoxyde d'alkylène. Le composé multifonctionnel et/ou difonctionnel peut être introduit simultanément ou non aux autres monomères, comprenant des fonctions réactives A et B. De préférence le composé multifonctionnel et/ou difonctionnel est introduit après les autres monomères comprenant des fonctions réactives A et B.

Selon une troisième variante du second objet de l'invention, on fait réagir les blocs
10 de polyoxyde d'alkylène avec des composés à l'origine des chaînes macromoléculaires de polymère thermoplastique du bloc de polymère thermoplastique de l'invention. Ces composés sont le composé multifonctionnel et/ou difonctionnel comprenant des fonctions réactives A et un polymère thermoplastique comprenant des fonctions réactives A et B. Ces composés peuvent être par exemple mélangés aux blocs de polyoxyde d'alkylène au
15 cours d'une opération d'extrusion.

Chaque bloc de polyoxyde d'alkylène peut comprendre une ou plusieurs fonctions terminales réactives B. De préférence chaque bloc de polyoxyde d'alkylène contient une fonction terminale réactive B. Comme exemple de bloc de polyoxyde d'alkylène, on peut citer des blocs possédant une fonction réactive amine, comme la Jeffamine M 1000 ® ou
20 la Jeffamine M 2070 ®.

Les fonctions terminales A et B sont de préférence des fonctions acides carboxyliques ou amines.

Selon une caractéristique particulière du second objet de l'invention, les fonctions terminales A sont des fonctions acides carboxyliques lorsque les fonctions terminales B
25 sont des fonctions amines, et vice-versa.

Le polymère thermoplastique de l'invention peut être utilisé seul ou comme élément d'une composition. Ce polymère thermoplastique peut être particulièrement utilisé comme additif dans des compositions polymériques comprenant une matrice polymérique. Il intervient notamment dans la composition polymérique comme composé modificateur des
30 propriétés d'hydrophilie et/ou de l'antistaticité de la composition polymérique. Les matrices polymériques avantageuses des compositions de l'invention sont les polymères thermoplastiques, notamment les polyamides. Il est connu de l'homme du métier que les polymères tels que les polyamides, les polyesters, les polyoléfines, le PVC notamment, font partie du groupe des polymères thermoplastiques.

35 Le troisième objet de l'invention concerne donc des compositions polymère thermoplastique comprenant au moins :

- ♦ un premier polymère hydrophile thermoplastique comme décrit ci-dessus ou obtenu selon le procédé décrit précédemment
- ♦ un second polymère thermoplastique, tel que du PA6 ou du PA66 par exemple

Le second polymère thermoplastique de la composition est de préférence un polyamide. Le polyamide peut être choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 66, le polyamide 4-6, le polyamide 6-10, le polyamide 11, le polyamide 12, les mélanges et copolymères à base de ces polymères.

Les compositions selon l'invention sont de préférence obtenues par mélange en phase fondue du second polymère thermoplastique et du composé modificateur d'hydrophilie et/ou de l'antistaticité. Le mélange peut par exemple être réalisé à l'aide d'un dispositif d'extrusion, par exemple un mélangeur à simple vis ou double vis.

La proportion pondérale de composé modificateur dans la composition est de préférence comprise entre 4 et 20 %.

Les compositions de l'invention présentent une morphologie selon laquelle des inclusions du composé modificateur sont dispersées dans une phase continue du second polymère.

Les compositions, outre le composé modificateur, peuvent comporter d'autres charges tels que des agents matifiants, des pigments colorés, des agents de stabilisation chaleur ou lumière, des agents de protection chaleur, des agents anti-microbiens, des agents antisalissure, des agents antistatiques ou analogue. Cette liste n'a aucun caractère exhaustif.

Les compositions peuvent en particulier contenir un matifiant constitué de particules de dioxyde de titane, éventuellement enrobées afin de protéger le polymère de dégradations à leur contact. Le dioxyde de titane peut être utilisé seul ou en association avec d'autres agents matifiants. La proportion pondérale de matifiant dans les compositions peut atteindre quelques pour cents. Elle est par exemple comprise entre 0,2 et 0,5% pour un effet dit « mi-mat », entre 0,5 et 1% pour un effet dit « mat » et entre 1 et 3 % pour un effet dit « grand-mat ». Pour obtenir une matité considérée comme importante, la concentration pondérale est généralement supérieure à 0,7%.

On peut aussi utiliser des particules de sulfure de zinc à titre de matifiant, ou bien un mélange dioxyde de titane / sulfure de zinc.

L'invention concerne également les fils, fibres et filaments obtenus par filage d'une composition précédemment décrite. Ces fils, fibres ou filaments sont réalisés selon les techniques usuelles de filage à partir d'un matériau comportant le second polymère thermoplastique, et le composé modificateur de l'hydrophilie et/ou antistaticité. Le filage peut être réalisé immédiatement après la polymérisation du polymère, celui-ci étant sous

forme fondue, par extrusion à travers des filières. Il peut être réalisé à partir d'un composite granulé comportant le composé modificateur et le polymère. Le composé modificateur peut être incorporé au polymère fondu avant l'opération de filage, sous forme de mélange concentré dans un polymère. Tous les modes d'incorporation de
5 composés dans un polymère à filer peuvent être utilisés.

Les procédés de filage sont connus. Brièvement ils consistent à extruder le matériau fondu à travers une filière et à refroidir les filaments obtenus. Les filaments sont généralement convergés sous la filière et rassemblés afin de subir des traitements tels que des étirages, texturation, ensimage, relaxation, teinture, frisure, fixations thermiques.
10 Les traitements peuvent être effectués sur un nombre relativement restreint de filaments, pour la fabrication de fils par exemple, ou sur un nombre important de filaments, réunis sous forme de câble, de nappe ou de mèche, pour la fabrication de fibres par exemple, ou de câble flock.

Ces opérations complémentaires peuvent être réalisées de façon continue et être
15 intégrées après le dispositif de filage ou être réalisées de façon discontinue. La liste des opérations ultérieures au filage n'a aucun effet limitatif.

Les fils, fibres ou filaments selon l'invention, peuvent être utilisés pour la fabrication de surfaces textiles. Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées pour la réalisation de surfaces flockées. Les fibres flockées sont dans ce cadre constituées soit
20 exclusivement de fibres de composition selon l'invention, soit partiellement, en association à d'autres fibres.

Les fils, fibres et filaments obtenus à partir de la composition présentent une hydrophilie et/ou une antistaticité accrue par rapport à celle du polymère non modifié, notamment du polyamide, avec une bonne conservation de ces propriétés après teinture
25 et/ou lavage.

Les fils, fibres ou filaments selon l'invention sont en particulier adaptés pour la fabrication d'articles textiles. Ils peuvent être utilisés également pour la fabrication de moquettes, tapis.

L'invention concerne également des articles mis en forme à partir de compositions
30 telles que décrites ci-dessus.

La composition de l'invention, lorsqu'elle est préparée à l'aide d'un dispositif d'extrusion, peut être conditionnée sous forme de granulés. Elle, ou généralement plus précisément les granulés, est destinée à être mise en forme à l'aide de procédés impliquant une fusion pour l'obtention d'articles, comme par exemple le moulage,
35 l'injection, l'extrusion-soufflage. Les articles sont ainsi constitués de la composition.

L'utilisation des compositions selon l'invention peut être intéressante notamment dans le cadre de la fabrication d'articles pour l'industrie automobile, en particulier pour la

fabrication de pièces de carrosserie. Les propriétés d'antistaticité et/ou d'hydrophilie du composé modificateur de la composition peut être intéressante pour ces articles.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

5

EXEMPLES

Exemple 1 : préparation d'un polyamide étoile hydrophile

Dans un autoclave de 1l équipé d'un agitateur mécanique sont introduits :

10

-336 g d' ϵ -caprolactame

-12,31 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique

-0,7 g d'ULTRANOX® 236

-300 μ l d'une solution aqueuse à 50% en poids d'acide hypophosphoreux.

15

Le mélange réactionnel est porté à 220°C sous azote et sous pression atmosphérique et maintenu à cette température pendant 30 minutes.

On ajoute alors progressivement pendant 20 minutes 352 g de Jeffamine ® M 2070.

20

Le milieu réactionnel est porté à 260°C puis maintenu à cette température pendant 1h. Puis le système est progressivement mis sous vide pendant 1h jusqu'à une pression de 5mbars.

Le système est ensuite coulé sur un plateau.

Exemple 2 : préparation d'un polyamide linéaire tribloc hydrophile

Dans un autoclave de 1l équipé d'un agitateur mécanique sont introduits :

25

-350 g d' ϵ -caprolactame

-12,92 g d'acide adipique

-0,7 g d'ULTRANOX® 236

-300 μ l d'une solution aqueuse à 50% en poids d'acide hypophosphoreux.

30

Le mélange réactionnel est porté à 220°C sous azote et sous pression atmosphérique et maintenu à cette température pendant 30 minutes.

On ajoute alors progressivement pendant 40 minutes 354 g de Jeffamine ® M 2070.

35

Le milieu réactionnel est porté à 260°C puis maintenu à cette température pendant 80min. Puis le système est progressivement mis sous vide pendant 1h jusqu'à une pression de 5 mbars.

Le système est ensuite coulé sur un plateau.

Exemple 3 : préparation d'un polyamide étoile hydrophile

Dans un réacteur de 200 ml équipé d'une agitation mécanique sont introduits :

- 59,4 g d' ϵ -caprolactame
- 5 - 87,6 g de Jeffamine ® M 2070.

Le mélange réactionnel est porté à 260°C sous azote et sous pression atmosphérique et maintenu à cette température pendant 4h.

On ajoute 3,1 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique. Le mélange est maintenu deux heures à 260°C sous azote. Le réacteur est progressivement mis sous vide pendant
10 30 min jusqu'à une pression de 38 mbars.

Exemple 4 - 6 : préparation de compositions de PA hydrophile

Matières utilisées :

Polyamide A1: Polyamide 66 comprenant 0,3% en poids de dioxyde de titane, de
15 viscosité relative de 41 (mesurée à 8,4% de polymère dans l'acide formique à 90%).

Additif B1 : polyamide étoile hydrophile de l'exemple 1

Additif C : polyamide linéaire tribloc hydrophile de l'exemple 2

Additif D : JEFFAMINE ® M2070 commercialisé par la société HUNTSMAN. Polymère
20 statistique composé d'un ratio 10/32 d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène ; dont la masse moléculaire moyenne est de 2000 g/mol.

On prépare des granulés comportant le polyamide et un des additifs par extrusion en extrudeuse double vis avec alimentation en granulés de chacun des constituants. Les
25 compositions ainsi réalisées sont données dans le tableau 1.

Tableau 1

	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6 comparatif
Polyamide A1 (% en poids)	90%	90%	90%
Additif (% en poids)	B1-10 %	C-10 %	D-10 %

On file en fondu des fils à partir des granulés préparés à une température de
30 285°C. Le fil est bobiné à une vitesse de 4200 m/min et à un titre de 45 dtex pour 10

filaments. Les filaments issus de plusieurs bobines sont tissés de manière à former des chaussettes de 5 cm de diamètre.

- La reprise d'humidité des compositions est mesurée par variation de poids après un temps de séjour de 48 heures en enceinte conditionnée à une humidité relative de 94% à 30°C ou de 54% à 30°C, puis un passage de 16h en étuve régulée à 80°C sous une pression de 7 mm de mercure. La reprise d'humidité est calculée comme suit :

Reprise d'humidité = (masse humide – masse sèche)/masse sèche, les résultats sont présentés dans le tableau 2.

10

Tableau 2

Exemples	4	5	6 (comparatif)
Absorption d'humidité à 94%	9,0%	8.1%	7.8%
Absorption d'humidité à 54%	2,0%	1,9%	2,0%

L'adhérence des additifs à la matrice est déterminée par variation de poids avant et après lavage. L'opération de lavage simule les traitements que peut avoir subi le produit : teinture, lavage.

- 15 4g de composition sont broyés à température cryogénique avec un broyeur RETSCH ® Ultra-centrifuge ZM 1000 équipé d'une grille de 1 mm. Les poudres sont ensuite séchées à 80°C pendant 48 heures et pesées. Une solution à 10% dans l'eau déminéralisée (4 g de poudre pour 36 g d'eau) est préparée. La solution est ensuite maintenue sous agitation magnétique à 500 t/min pendant 30 minutes à température ambiante. La solution est ensuite filtrée sur filtre n°11 (Prolabo ®), le filtrat et le gâteau sont séchés à 80°C pendant 48 heures et pesés.

- La perte de poids (relargage) est ensuite calculée :
 Perte de poids= (masse avant lavage – masse après lavage)/ masse avant lavage.
 25 Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3

Exemples	4	5	6 comparatif
Relargage (% en poids)	5,0%	15,0%	20,0%

Exemples 7 - 17 : préparation de compositions de PA hydrophile

Matières utilisées :

Polyamide A2: Polyamide 66 ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative de 41 (mesurée à 8,4% de polymère dans l'acide formique à 90%).

5 Polyamide A3 : Polyamide 66 comprenant 1.6% en poids de dioxyde de titane, de viscosité relative de 41 (mesurée à 8,4% de polymère dans l'acide formique à 90%).

Polyamide A4 : Polyamide 6 comprenant moins de 0.03% en poids de dioxyde de titane, de viscosité relative de 2.06 (mesurée à 1% de polymère dans l'acide sulfurique à 90%).

10 Additif B2 : polyamide étoile hydrophile de l'exemple 3

On prépare des fils comportant le polyamide et un des additifs par mélange en extrudeuse monovis de filage avec alimentation en granulés de chacun des constituants, filage en fondu à une température de 285°C ou de 260°C respectivement pour le polyamide 66 et le polyamide 6. Le fil est bobiné à une vitesse de 4200 m/min et à des

15 titres différents.

Les compositions ainsi réalisées sont données dans le tableau 4.

Tableau 4

Exemples	Polyamide (% en poids)	Additif (% en poids)	Titre du fil	
			Nombre de dtex	Nombre de filaments
7	A2-93%	B2-7%	78	23
8	A2-93%	B2-7%	78	68
9	A2-94.5%	B2-5.5%	44	34
10	A1-93%	B2-7%	78	23
11	A3-93%	B2-7%	78	68
12	A3-94.5%	B2-5.5%	44	34
13	A4-94.5%	B2-5.5%	44	12
14	A4-96%	B2-4%	44	12
15	A4-94%	B2-6%	44	12
16	A4-96%	B2-4%	55	12
17	A4-94%	B2-6%	55	12

20 La reprise d'humidité des compositions est mesurée de la même manière que dans les exemples 4 à 6, à une humidité relative de 94% à 30°C, sur des poudres préparées comme suit :

4g de composition sont broyés à température cryogénique avec un broyeur RETSCH® Ultra-centrifuge ZM 1000 équipé d'une grille de 1 mm. Les poudres sont ensuite séchées à 80°C pendant 48 heures et pesées.

Les résultats sont présentés dans le tableau 5

5

Tableau 5

Exemples	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Absorption d'humidité à 94% (%)	9-9.2	9-9.2	8-8.5	9-9.2	9-9.2	8-8.5	9	8.5	9.5	8.2	9.6

L'adhérence des additifs à la matrice est déterminée de la même façon que dans les exemples 4 à 6.

- 10 Le relargage (% en poids) des compositions des exemples 7 à 12 est inférieur à 6, celui des compositions des exemples 13 à 17 est inférieur à 0.3.

Exemple 18 - 23 : préparation de compositions de polymère hydrophile

Matières utilisées :

- 15 A5 : polyéthylène téréphtalate (référence MTV1160)

A6 : polybutylène téréphtalate

A7 : polypropylène (référence Profax® 6301)

Additif B2

- 20 On prépare des granulés comportant le polymère et un des additifs par extrusion en extrudeuse double vis avec alimentation en granulés de chacun des constituants. Les compositions ainsi réalisées sont données dans le tableau 6. La reprise d'humidité des compositions et l'adhérence des additifs à la matrice sont déterminées sur poudre, de la même façon que dans les exemples 7 à 17. Les résultats sont également présentés dans le tableau 6.

25

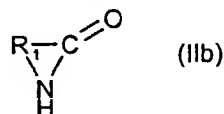
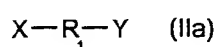
30

Tableau 6

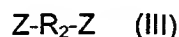
Exemples	18	19	20	21 (comparatif)	22 (comparatif)	23 (comparatif)
Polymère (% en poids)	A5-90%	A6-90%	A7-90%	A5-100%	A6-100%	A7-100%
Additif (% en poids)	B2-10%	B2-10%	B2-10%	-	-	-
Absorption d'humidité à 94% (%)	1.1	0.4	0.7	0.5	-	0.4
Relargage (% en poids)	<<3	~ 3	~ 3	-	-	-

REVENDICATIONS

1. Polymère thermoplastique comprenant un bloc de polymère thermoplastique et au moins un bloc de polyoxyde d'alkylène, caractérisé en ce que :
- a) le bloc de polymère thermoplastique comprend :
- ♦ une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques
 - et/ou
 - ♦ une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur
- b) le ou les blocs de polyoxyde d'alkylène sont reliés à au moins une partie des extrémités libres du bloc de polymère thermoplastique de la façon suivante :
- ♦ au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène
 - et/ou
 - ♦ au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant reliées à des blocs de polyoxyde d'alkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire
2. Polymère thermoplastique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire étoile est un polyamide étoile obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :
- a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- b) des monomères de formules générales (IIa) et/ou (IIb) suivantes :



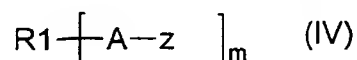
c) le cas échéant des monomères de formule générale (III) suivante :



dans lesquelles :

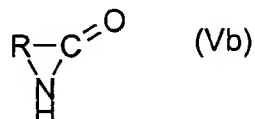
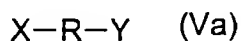
- 5
 - Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel
 - R_1 , R_2 représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- 10
 - Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou
 - Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,
- 15
 3. Polymère thermoplastique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire H du bloc de polymère thermoplastique est un polyamide H obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant:
 - a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
 - 20 b) des lactames et/ou amino-acides
 - c) un composé difonctionnel choisi parmi les acides dicarboxyliques ou les diamines,
 - d) un composé monofonctionnel dont la fonction est soit une fonction amine soit une fonction acide carboxylique,
 les fonctions de c) et d) étant amine lorsque les fonctions de a) sont acide, les
 25 fonctions de c) et d) étant acide lorsque les fonctions de a) sont amine, le rapport en équivalents entre les groupements fonctionnels de a) et la somme des groupements fonctionnels de c) et d) étant compris entre 1,5 et 0,66, le rapport en équivalents entre les groupements fonctionnels de c) et les groupements fonctionnels de d) étant compris entre 0,17 et 1,5.
 - 30
 4. Polymère thermoplastique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bloc de polymère thermoplastique est obtenu par extrusion d'un mélange comprenant un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides et un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives
 35 identiques choisies parmi la fonction amine ou la fonction acide carboxylique.

5. Polymère thermoplastique selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le composé multifonctionnel présente une structure arborescente ou dendritique.
6. Polymère thermoplastique selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le composé multifonctionnel est représenté par la formule (IV)



dans laquelle :

- R_1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
 - A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
 - Z représente un radical amine primaire ou un radical acide carboxylique
 - m est un nombre entier compris entre 3 et 8.
7. Polymère thermoplastique selon la revendication 6 caractérisé en ce que le composé multifonctionnel est choisi parmi la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine, la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.
8. Polymère thermoplastique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire linéaire du bloc de polymère thermoplastique est un polyamide linéaire obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :
- a) un composé difonctionnel comprenant deux fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
 - b) des monomères de formules générales (Va) et/ou (Vb) suivantes:



dans lesquelles :

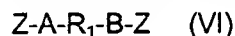
- ♦ R représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 36 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes
- ♦ Y est une fonction amine primaire quand X est une fonction acide carboxylique

- ♦ Y est une fonction acide carboxylique quand X est une fonction amine primaire.

9. Polymère thermoplastique selon la revendication 8, caractérisé en ce que R est un radical linéaire divalent pentyle.

5

10. Polymère thermoplastique selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le composé difonctionnel est représenté par la formule (VI) :



dans laquelle :

- 10 ♦ R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, substitué ou non et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- ♦ A et B sont des liaisons covalentes ou des radicaux hydrocarbonés aliphatiques comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, A et B étant identiques ou différents
- 15 ♦ Z est une fonction choisie parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique.

11. Polymère thermoplastique selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la masse moléculaire moyenne de la chaîne macromoléculaire linéaire est comprise entre 200 et 50000 g/mol

20

12. Polymère thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend des chaînes macromoléculaires linéaires de polyamide ne contenant pas de cœur multifonctionnel et/ou difonctionnel.

25 13. Polymère thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc de polyoxyde d'alkylène est linéaire.

14. Polymère thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc de polyoxyde d'alkylène est un bloc de polyoxyde d'éthylène.

30

15. Polymère thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la masse moléculaire moyenne du bloc de polyoxyde d'alkylène est comprise entre 200 et 2000 g/mol.

16. Polymère thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que toutes les extrémités libres de la chaîne macromoléculaire du bloc de polymère thermoplastique sont reliées à un bloc de polyoxyde d'alkylène.
- 5 17. Procédé de préparation d'un polymère thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on fait réagir :
- ♦ d'une part des blocs de polyoxyde d'alkylène possédant des fonctions terminales réactives B,
 - ♦ d'autre part :
- 10 - des chaînes macromoléculaires de polymère thermoplastique possédant au moins des fonctions terminales réactives A
- et/ou
- des composés d'au moins deux types :
- ⇒ des composés multifonctionnels et/ou difonctionnels comprenant des
- 15 fonctions réactives A
- ⇒ des monomères comprenant chacun des fonctions réactives A et B et/ou un polymère thermoplastique comprenant des fonctions réactives A et B
- les fonctions A et B pouvant réagir entre elles pour fixer les blocs de polyoxyde d'alkylène sur les chaînes macromoléculaires de polymère thermoplastique et/ou les
- 20 monomères et/ou le polymère thermoplastique;
- et on chauffe à une température suffisante pour réaliser la réaction entre ces différentes fonctions.
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que les blocs de polyoxyde
- 25 d'alkylène possèdent une seule fonction terminale réactive B.
19. Procédé selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que les fonctions terminales réactives A et B sont choisies parmi les fonctions acides carboxyliques et les fonctions amines.
- 30 20. Procédé selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisé en ce que :
- ♦ les fonctions terminales A sont des fonctions acides carboxyliques lorsque les fonctions terminales B sont des fonctions amines
 - ♦ les fonctions terminales B sont des fonctions acides carboxyliques lorsque les
- 35 fonctions terminales A sont des fonctions amines

21. Utilisation d'un polymère thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 16 ou obtenu par le procédé selon la revendication 17 à 20 comme additif dans une composition polymérique
- 5 22. Composition polymère thermoplastique comprenant au moins:
- ♦ un premier polymère thermoplastique hydrophile selon l'une des revendications 1 à 16 ou obtenu par le procédé selon la revendication 17 à 20
 - ♦ un second polymère thermoplastique tel que le PA6 ou le PA66
- 10 23. Composition polymère thermoplastique selon la revendication 22, caractérisée en ce que le second polymère thermoplastique est un polyamide choisi parmi le PA 6, le PA 11, le PA 12, le PA 6.6, leurs mélanges et leurs copolymères
- 15 24. Composition polymère thermoplastique selon la revendication 22 ou 23, caractérisée en ce que la proportion pondérale du premier polymère thermoplastique dans la composition est comprise entre 4 et 20%.
- 20 25. Composition polymère thermoplastique selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisée en ce qu'elle comprend des additifs tels que des agents matifiants.
26. Composition polymère thermoplastique selon l'une des revendications 22 à 25, caractérisée en ce qu'elle comprend des charges.
- 25 27. Fils, fibres et filaments obtenus par filage en fondu d'une composition selon l'une des revendications 22 à 26.
28. Article textile obtenu à partir de fils, fibres, filaments selon la revendication 27
- 30 29. Article mis en forme à partir d'une composition selon l'une des revendications 22 à 26.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/FR 02/02228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L71/02 C08L77/00 B05D1/14 D01F6/90 C08G81/00
 C08G69/40 D01F6/60 D01F6/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L B05D D01F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 761 715 A (AKZO NOBEL NV) 12 March 1997 (1997-03-12) claim 1	1
A	US 5 959 069 A (GRUTKE STEFAN ET AL) 28 September 1999 (1999-09-28) cited in the application claim 1	1
A	EP 0 682 070 A (ROHM & HAAS) 15 November 1995 (1995-11-15) cited in the application claim 1	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2002

Date of mailing of the international search report

15/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pamies Olle, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02228

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0761715	A	12-03-1997	EP 0761715 A1	12-03-1997
			JP 9118750 A	06-05-1997
			US 5744570 A	28-04-1998
			US 5989697 A	23-11-1999
US 5959069	A	28-09-1999	DE 19654179 A1	25-06-1998
			DE 59701168 D1	06-04-2000
			EP 0850974 A1	01-07-1998
EP 0682070	A	15-11-1995	US 5403875 A	04-04-1995
			AT 188979 T	15-02-2000
			AU 693129 B2	25-06-1998
			AU 8177894 A	20-06-1996
			BR 9500274 A	05-12-1995
			CA 2139907 A1	13-11-1995
			DE 69422704 D1	24-02-2000
			DE 69422704 T2	10-08-2000
			DK 682070 T3	17-04-2000
			EP 0682070 A2	15-11-1995
			ES 2141206 T3	16-03-2000
			GR 3032707 T3	30-06-2000
			JP 7304901 A	21-11-1995
			PT 682070 T	28-04-2000
			US 5447669 A	05-09-1995
			US 5508322 A	16-04-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

di de internationale No

PCT/FR 02/02228

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L71/02 C08L77/00 B05D1/14 D01F6/90 C08G81/00
 C08G69/40 D01F6/60 D01F6/82

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L B05D D01F C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 761 715 A (AKZO NOBEL NV) 12 mars 1997 (1997-03-12) revendication 1	1
A	US 5 959 069 A (GRUTKE STEFAN ET AL) 28 septembre 1999 (1999-09-28) cité dans la demande revendication 1	1
A	EP 0 682 070 A (ROHM & HAAS) 15 novembre 1995 (1995-11-15) cité dans la demande revendication 1	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou le théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 octobre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/11/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pamies Olle, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

membres de familles de brevets

D de Internationale No

PCT/FR 02/02228

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0761715	A	12-03-1997	EP 0761715 A1	12-03-1997
			JP 9118750 A	06-05-1997
			US 5744570 A	28-04-1998
			US 5989697 A	23-11-1999
US 5959069	A	28-09-1999	DE 19654179 A1	25-06-1998
			DE 59701168 D1	06-04-2000
			EP 0850974 A1	01-07-1998
EP 0682070	A	15-11-1995	US 5403875 A	04-04-1995
			AT 188979 T	15-02-2000
			AU 693129 B2	25-06-1998
			AU 8177894 A	20-06-1996
			BR 9500274 A	05-12-1995
			CA 2139907 A1	13-11-1995
			DE 69422704 D1	24-02-2000
			DE 69422704 T2	10-08-2000
			DK 682070 T3	17-04-2000
			EP 0682070 A2	15-11-1995
			ES 2141206 T3	16-03-2000
			GR 3032707 T3	30-06-2000
			JP 7304901 A	21-11-1995
			PT 682070 T	28-04-2000
			US 5447669 A	05-09-1995
			US 5508322 A	16-04-1996